

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/10, 18/12, 18/28 C04B 41/48</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/08244 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01990 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. November 1990 (22.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 39 566.9 30. November 1989 (30.11.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EMMERLING, Winfried [DE/DE]; Am Backes 1, D-4040 Neuss-Hoisten (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Am Nettesfeld 14, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SATTLER, Hans-Peter [DE/DE]; Kupferburg 54, D-4708 Kamen (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: STONE PRESERVATION AGENTS CONTAINING POLYURETHANES WITH ALKOXY-SILANE TERMINAL GROUPS (54) Bezeichnung: STEINSCHUTZMITTEL, ENTHALTEND ALKOXY-SILANGRUPPENTERMINIERTE POLYURETHANE (57) Abstract The invention concerns stone-preservation agents containing polyurethanes with alkoxy-silane terminal groups. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft Steinschutzmittel, die alkoxy-silangruppenterminierte Polyurethane enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

"Steinschutzmittel, enthaltend alkoxysilangruppenterminierte Polyurethane"

Die Erfindung betrifft Steinschutzmittel, die alkoxysilangruppenterminierte Polyurethane enthalten, sowie die Verwendung dieser Polyurethane als Hydrophobiermittel in Steinschutzmitteln.

Physikalische, chemische und biologische Prozesse, die zur Zerstörung von Steinen führen, beispielsweise Auslaugungen, Quellungen, Frosteinwirkungen und Kristallisationen von Salzen, werden durch das Eindringen von Wasser verursacht oder beschleunigt. Zur Reduzierung der Wasseraufnahme werden daher seit vielen Jahren im Bautenschutz siliciumorganische Verbindungen als Hydrophobiermittel eingesetzt (Farbe + Lack 95, 478 (1989)). Steine, die insbesondere mit Alkoxyalkylsilanen, beispielsweise Cyclohexenylethyl-triethoxysilan imprägniert sind, nehmen im Vergleich zu unbehandelten Steinen deutlich geringere Wassermengen auf. Durch chemische Kopplung der Alkoxysilangruppen werden die hydrophoben Alkylreste an der Steinoberfläche fixiert. Die so behandelten Steine sind antiadhesiv, das heißt, daß weitere Behandlungen, beispielsweise Überstreichen oder die Einstellung einer bestimmten Wasserdampfdurchlässigkeit, nicht möglich sind. Des weiteren können Alkoxyalkylsilane nur in Gegenwart organischer Lösungsmittel, beispielsweise Ethanol oder Isopropanol, eingesetzt werden.

- 2 -

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand daher in der Entwicklung von Steinschutzmitteln, die Steinen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Eigenschaften verleihen, so daß einerseits mindestens die mit Alkoxyalkylsilanen erzielte Reduzierung der Wasseraufnahme erreicht wird, andererseits aber die Möglichkeit, nachfolgende Behandlungen durchzuführen, gegeben ist. Des weiteren soll durch die zu entwickelnden Steinschutzmittel die Wasserdampfdurchlässigkeit der Steine nicht wesentlich gemindert werden. Im Gegensatz zu Alkoxyalkylsilanen sollen die zu entwickelnden Steinschutzmittel auch aus wäßrigen Lösungen oder wäßrigen Dispersionen applizierbar sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die an die zu entwickelnden Steinschutzmittel gestellten hohen Anforderungen von Steinschutzmitteln erfüllt werden, die alkoxysilangruppenterminierte Polyurethane enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Steinschutzmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie alkoxysilangruppenterminierte Polyurethane, hergestellt in mehreren Stufen

A. durch Umsetzung von aliphatischen und/oder aromatischen Di- und/oder Triisocyanaten entweder

- A 1. mit Polyethylenglycolen mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 500 und 6 000, wobei das OH/NCO-Äquivalentverhältnis zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2 liegt, und hydrophoben Di- und/oder Polyolen, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Di- und/oder Polyole zu den noch vorhandenen NCO-Gruppen zwischen 1 : 1,1 und 1 : 10 liegt
oder

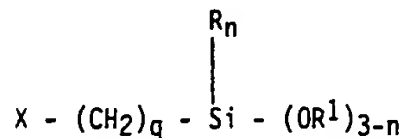
- A 2. mit hydrophoben Di- und/oder Polyolen, wobei das

- 3 -

OH/NCO-Äquivalentverhältnis zwischen 1 : 1,1 und 1 : 2 liegt

und

B. durch anschließende Umsetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel I



in der R und R^1 gleich oder verschieden sind und einen C_{1-4} -Alkylrest und X eine Amino- oder Mercaptogruppe bedeuten, n 0 oder 1 ist und q eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 darstellt, bis zu einem NCO-Gehalt von 0 Gew.-%.

Weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von alkoxy-silangruppenterminierten Polyurethanen, hergestellt nach dem obengenannten mehrstufigen Verfahren, als Hydrophobiermittel in Steinschutzmitteln.

Die Synthese der alkoxy-silangruppenterminierten Polyurethane erfolgt stufenweise in der angegebenen Reihenfolge. Nach Erreichen des theoretischen Gehaltes an - N = C = O -Gruppen (abgekürzt: theoretischer NCO-Gehalt) der jeweiligen Stufe, wird das Reaktionsgemisch mit dem Reagenz der nächsten Stufe umgesetzt. Der Begriff "theoretischer NCO-Gehalt" bedeutet, daß alle OH-Gruppen mit - N = C = O -Gruppen (abgekürzt: NCO-Gruppen) reagiert haben und somit im Reaktionsprodukt keine freien OH-Gruppen mehr vorhanden sind.

- 4 -

Die erfindungsgemäß einzusetzenden alkoxysilangruppenterminierten Polyurethane werden in an sich bekannter Weise hergestellt (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, Seiten 302 - 310, Verlag Chemie 1980). Polyethylenglycole mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 500 und 6 000, die gewünschtenfalls im Gemisch mit Trimethylolpropan und/oder Dimethylolcarbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen vorliegen, werden ohne Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, beispielsweise Dibutylzinndilaurat, mit Di- und/oder Triisocyanaten bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C umgesetzt. Bezogen auf die Polyolkomponenten liegt das OH/NCO-Äquivalentverhältnis zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2, vorzugsweise zwischen 1 : 1,8 und 1 : 2. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes werden dem Reaktionsgemisch bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C hydrophobe Di- und/oder Polyole zugesetzt, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der hydrophoben Di- und/oder Polyole zu den noch vorhandenen NCO-Gruppen zwischen 1 : 1,1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 1 : 1,3 und 1 : 5 liegt. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes werden Alkoxysilane der allgemeinen Formel I bei Temperaturen zwischen 50 und 70 °C zugegeben. Bezogen auf die noch vorhandenen NCO-Äquivalente werden Alkoxy-aminoalkyl- und/oder Alkoxy-mercaptoalkylsilane in äquimolaren Mengen eingesetzt. Nachdem alle noch vorhandenen NCO-Gruppen mit den Alkoxysilanen reagiert haben, ist die Umsetzung beendet.

Polyethylenglycolfreie, alkoxysilangruppenterminierte Polyurethane eignen sich ebenfalls zum Einsatz in Steinschutzmitteln. In diesen Fällen werden hydrophobe Di- und/oder Polyole ohne Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, beispielsweise Dibutylzinndilaurat, mit Di- und/oder Triisocyanaten bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C umgesetzt. Bezogen auf die Polyolkomponenten liegt das OH/NCO-Äquivalentverhältnis zwischen 1 : 1,1 und 1 : 2, vorzugsweise zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2. Nach Erreichen des theore-

- 5 -

tischen NCO-Gehaltes erfolgt die Umsetzung mit Alkoxysilanen in der oben angegebenen Weise.

Die erhaltenen alkoxysilangruppenterminierten Polyurethane sind bei Raumtemperatur, d.h. bei Temperaturen zwischen 15 und 25 °C wachsartig fest und haben eine weiße Farbe.

Zur Herstellung der alkoxysilangruppenterminierten Polyurethane eignen sich die aus der Polyurethanchemie bekannten aliphatischen und/oder aromatischen, cyclischen und/oder nichtcyclischen Di- und/oder Triisocyanate, beispielsweise Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,6-Hexandiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcylohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), Tetramethylendiisocyanate, Trimethylhexamethylendiisocyanate, 1,4-Phenylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanate, Toluol-2,4- und/oder Toluol-2,6-diisocyanat, 2,4,4'-Triisocyanato-diphenylether und/oder 4',4''-,4'''- Triisocyanato-triphenylmethan. Vorzugsweise werden aliphatische Diisocyanate und besonders bevorzugt Trimethylhexamethylendiisocyanate eingesetzt.

Werden polyethylenglycolhaltige, alkoxysilangruppenterminierte Polyurethane hergestellt, werden die Umsetzungen von Diisocyanaten vorzugsweise mit Gemischen aus Polyethylenglycolen mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 500 und 6 000, Trimethylolpropan und gegebenenfalls aliphatischen Dimethylolcarbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt mit Gemischen aus Polyethylenglycolen mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 500 und 2 500, Trimethylolpropan und gegebenenfalls aliphatischen Dimethylolcarbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen durchgeführt. Triisocyanate werden vorzugsweise mit Polyethylenglycolen mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 500 und 6 000, gegebenenfalls in Kombina-

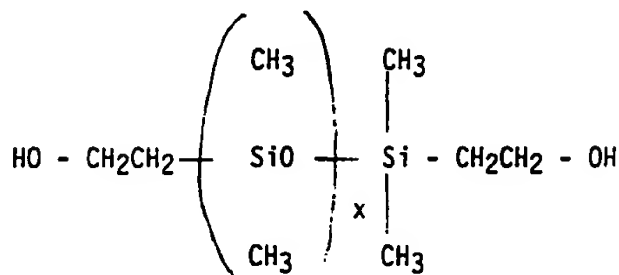
- 6 -

tion mit aliphatischen Dimethylolcarbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt mit Polyethylenglycolen mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 500 und 2 500, gewünschtenfalls in Kombination mit aliphatischen Dimethylolcarbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen umgesetzt. Diese Umsetzungen können in Gegenwart von Katalysatoren, beispielsweise tertiären Aminen, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutylzinndiacetat durchgeführt werden. In trimethylolpropanhaltigen Polyethylenglycol-Mischungen wird der Trimethylolpropangehalt so gewählt, daß auf ein Polyethylenglycol-OH-äquivalent nicht mehr als 0,33 Trimethylolpropan-OH-äquivalente kommen. In dimethylolcarbonsäurehaltigen Polyethylenglycol-Mischungen wird auf ein Polyethylenglycol-OH-äquivalent maximal ein Dimethylolcarbonsäure-OH-äquivalent eingesetzt. Aliphatische Dimethylolcarbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Dimethylolessigsäure, Dimethylolpropionsäure und/oder Dimethylolvaleriansäure können zusammen mit Polyethylenglycolen oder mit Mischungen aus Polyethylenglycolen und Trimethylolpropan eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, aliphatische Dimethylolcarbonsäuren erst dann der Reaktionsmischung zuzusetzen, nachdem alle OH-Gruppen der Polyethylenglycole und gegebenenfalls von Trimethylolpropan mit den NCO-Gruppen reagiert haben. Das OH/NCO-Äquivalentverhältnis, d.h. das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen von Polyethylenglycolen, gegebenenfalls Trimethylolpropan und gegebenenfalls Dimethylolcarbonsäuren zu den NCO-Gruppen liegt, wie bereits oben angegeben, zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2, vorzugsweise zwischen 1 : 1,8 und 1 : 2.

Als hydrophobe Di- und/oder Polyole werden vorzugsweise Polytetrahydrofurane mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 400 und 2 000, mehrwertige Alkohole, hergestellt durch Hydrierung di- und/oder oligomerer Fettsäuren und/oder deren Estern, Ricinusöl, mit C₁₋₄-Alkylalkoholen ringgeöffnete epoxidierte Fette und/oder

- 7 -

Öle, C₁₂-18-Fettsäurediethanolamide, Monoglyceride von aliphatischen C₈-22-Fettsäuren, Polypropylenglycole und/oder Polysiloxane der allgemeinen Formel II



in der der Index x eine Zahl zwischen 5 und 15 bedeutet, eingesetzt. Polytetrahydrofurane mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 400 und 2 000 und/oder mehrwertige Alkohole, hergestellt durch Hydrierung di- und/oder oligomerer Fettsäuren und/oder deren Estern, werden besonders bevorzugt.

Polytetrahydrofurane sind Handelsprodukte und werden z.B. von BASF angeboten.

Die Herstellung mehrwertiger Alkohole durch Hydrierung von di- und/oder oligomeren Fettsäuren und/oder deren Estern kann gemäß der deutschen Auslegeschrift DE 17 68 313 erfolgen. Als Edukte eignen sich Polymerisationsprodukte von ein- und/oder mehrwertigen, ein- und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren und/oder deren Estern, die gewünschtenfalls neben ungesättigten Komponenten auch gesättigte Komponenten enthalten können, beispielsweise Polymerisationsprodukte von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Palmitoleinsäure, Elaidinsäure und/oder Erucasäure und/oder von Estern, hergestellt aus den vorgenannten Fettsäuren und vorzugsweise niederen aliphatischen Alkoholen, und/oder von aus Fetten und/oder Ölen, wie Talg, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl und/oder Baumwollsaatöl ge-

- 8 -

wonnenen Fettsäuregemischen. In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen werden während den nach bekannten Verfahren durchgeführten Polymerisationen neben dimeren wechselnde Mengen an monomeren und oligomeren Fettsäuren und/oder Fettsäureestern gebildet. Enthalten die Polymerisationsprodukte größere Mengen monomerer Fettsäuren und/oder deren Estern, so kann es zweckmäßig sein, diese erst nach der Hydrierung als alkoholische Monomerbestandteile destillativ abzutrennen. Die Hydrierungen di- und/oder oligomerer Fettsäuren und/oder deren Estern werden in Gegenwart von kupfer-und/oder zinkhaltigen Katalysatoren in üblichen kontinuierlich arbeitenden Druckhydrierapparaturen mit Gaskreislauf durchgeführt.

Mit C₁₋₄-Alkylalkoholen ringgeöffnete epoxidierte Fette und/oder Öle lassen sich aus Fetten und/oder Ölen mit einem hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäurebestandteilen, beispielsweise Olivenöl, Sojaöl und/oder Sonnenblumenöl, in an sich bekannter Weise herstellen, in dem Fette und/oder Öle beispielsweise gemäß dem in DE-PS 857 364 beschriebenen Verfahren durch Umsetzung mit Peressigsäure in Anwesenheit saurer Katalysatoren oder mit in situ aus Ameisensäure und Wasserstoffperoxid gebildeter Perameisensäure epoxidiert werden. Anschließend werden die Oxiranringe der epoxidierten Fette und/oder Öle mit Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol unter Ausbildung von OH-Gruppen aufgespalten.

C₁₂₋₁₈-Fettsäurediethanolamide, herstellbar durch Umsetzung von C₁₂₋₁₈-Fettsäuren, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Kokosfettsäure und/oder Ölsäure, mit Diethanolamin (Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Band 22, Seiten 373 - 376, John Wiley & Sons, New York 1983) sowie Monoglyceride von C₈₋₂₂-Fettsäuren, herstellbar durch Umsetzung von Fetten und/oder Ölen mit Glycerin, beispielsweise Laurinsäure-, Kokosfettsäure-, Stearinsäure-, Ölsäure-

und/oder Talgfettsäuremonoglycerid (Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Band 22, Seiten 367 - 368, John Wiley & Sons, New York 1983) sind handelsübliche Produkte. Polysiloxane der allgemeinen Formel II werden beispielsweise von Wacker und Polypropylen glycole beispielsweise von Dow Chemicals angeboten.

Zur Herstellung alkoxysilangruppenterminierter Polyurethane eignen sich vorzugsweise Alkoxysilane der allgemeinen Formel I, in der die Reste R und R¹ gleich oder verschieden sind und Methyl oder Ethyl und X eine Aminogruppe bedeuten und n 0 oder 1 und q zwei oder drei ist, beispielsweise Aminopropyltriethoxysilan und/oder Aminopropyltrimethoxysilan. Alkoxysilane sind Handelsprodukte und werden beispielsweise von Dynamit Nobel unter dem Namen Dynasilan vertrieben.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane können in Form wäßriger Dispersionen eingesetzt werden. Zur Herstellung dieser Dispersionen werden die alkoxysilangruppenterminierten Polyurethane bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C geschmolzen und anschließend entweder in wäßrige alkalische Lösungen mit Temperaturen zwischen 5 und 60 °C eingerührt oder mit wäßrigen alkalischen Lösungen mit Temperaturen zwischen 5 und 60 °C versetzt. Die Viskosität der geschmolzenen Polyurethane sollte zweckmäßigerweise bei der Schmelztemperatur einen Wert von 50 000 mPas nicht überschreiten. Als wäßrige alkalische Lösungen werden vorzugsweise Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt. Der Polyurethangehalt liegt in den erhaltenen wäßrigen Dispersionen zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 20 Gew.-%. Die Dispersionen haben einen pH-Wert ≥ 10 .

Sofern die erfindungsgemäßen Steinschutzmittel tief in die Steine eindringen sollen, kann die Applikation alkoxysilangruppenterminierter Polyurethane, die in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Ethanol und/oder Isopropanol, gelöst sind, vorteilhaft sein.

- 10 -

Zur Herstellung dieser Lösungen werden die alkoxysilangruppenterminierten Polyurethane bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C geschmolzen und anschließend entweder in organische Lösungsmittel mit Temperaturen zwischen 5 und 60 °C eingerührt oder mit organischen Lösungsmitteln mit Temperaturen zwischen 5 und 60 °C versetzt. Der Polyurethangehalt ist in weiten Grenzen variierbar und richtet sich nach der bei der Applikation gewünschten Viskosität.

Die Hydrophobierung von Natursteinen, wie Kalkstein oder Sandstein, sowie Beton wird in an sich bekannter Weise durchgeführt, in dem die Steine in wäßrige Dispersionen, in wäßrig-organische Lösungen oder in organische Lösungen, die alkoxysilangruppenterminierte Polyurethane enthalten, eingetaucht werden oder die genannten Dispersionen oder Lösungen auf die Steinoberflächen aufgetragen werden. Anschließend wird bei 10 bis 50 °C getrocknet.

Die mit den erfindungsgemäßen Steinschutzmitteln imprägnierten Steine sind alkali- und witterungsbeständig, besitzen eine gute Wasserdampfdurchlässigkeit und im Vergleich zu Steinen, die mit Alkoxyalkylsilanen imprägniert wurden, ein deutlich reduziertes Wasseraufnahmevermögen. Die Eigenschaften der mit alkoxysilangruppenterminierten Polyurethanen hydrophobierten Steinoberflächen können durch nachfolgende Behandlungen variiert werden, ohne daß es zu Änderungen des Wasseraufnahmevermögens oder der Wasserdampfdurchlässigkeit kommt. In Abhängigkeit von den eingesetzten hydrophoben Di- und/oder Polyolen sowie von den Mengenverhältnissen Polyethylenglycol zu hydrophoben Di- und/oder Polyolen können die erhaltenen alkoxysilangruppenterminierten Polyurethane in Gegenwart von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

- 11 -

B i s p i e l e

Beispiel 1: Herstellung des alkoxysilangruppenterminierten Polyurethans I

72 g Polywachs 1 550 (Polyethylenglycol, Zahlenmittel des Molekulargewichtes: 1 600, Hersteller: Chemische Werke Hüls), mit einem Wassergehalt von 0,06 Gew.-%, 0,45 g Trimethylolpropan und 0,02 g Benzoylchlorid wurden in einem Dreihalskolben in einer Stickstoffatmosphäre gemischt. Nach Zugabe von 21 g Trimethylhexamethyldiisocyanat wurde auf 60 °C erwärmt. Nach einer Stunde wurde der theoretische NCO-Gehalt von 4,5 Gew.-% erreicht und 50 g Polytetrahydrofuran (Zahlenmittel des Molekulargewichtes: 2 000) zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 70 °C betrug der theoretische NCO-Gehalt 1,5 Gew.-%. Sodann wurden 11,1 g Aminopropyltriethoxysilan langsam zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei 50 °C erreichte der NCO-Gehalt den Wert 0 Gew.-%. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von 22 °C wurde ein weißes, wachsartigfestes Produkt erhalten.

Beispiel 2: Herstellung des alkoxysilangruppenterminierten Polyurethans II

Analog Beispiel 1 wurde eine Mischung aus 72 g Polywachs 1 550, mit einem Wassergehalt von 0,06 Gew.-%, 0,45 g Trimethylolpropan und 0,02 g Benzoylchlorid mit 21 g Trimethylhexamethyldiisocyanat umgesetzt. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes von 4,31 Gew.-% wurden 13,3 g eines mehrwertigen Alkoholes, hergestellt durch Hydrierung einer dimeren Ölsäure (Molekulargewicht : 534), zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 70 °C betrug der theoretische NCO-Gehalt 1,9 Gew.-%. Anschließend wurden 11,1 g Aminopropyltriethoxysilan langsam zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei

- 12 -

50 °C erreichte der NCO-Gehalt den Wert 0 Gew.-%. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von 22 °C wurde ein wachsartiges Produkt erhalten.

Beispiel 3: Herstellung des alkoxy-silangruppenterminierten
Polyurethans III

Das alkoxy-silangruppenterminierte Polyurethan III wurde gemäß Beispiel 2, jedoch ohne Trimethylolpropan, hergestellt. Eingesetzt wurden 58,4 g Polywachs 1550 mit einem Wassergehalt von 0,06 Gew.-%, 0,02 g Benzoylchlorid, 21 g Trimethylhexamethyldiisocyanat, 18,6 g des mehrwertigen Alkohols aus Beispiel 2 und 11,1 g Aminopropyltriethoxysilan.

Das erhaltene Produkt war bei 22 °C wachsartig.

Beispiel 4: Herstellung des alkoxy-silangruppenterminierten
Polyurethans IV

Das alkoxy-silangruppenterminierte Polyurethan IV wurde analog Beispiel 3 hergestellt. Anstelle von 58,4 g wurden 36,5 g Polywachs 1550 und anstelle von 18,6 g 26,7 g des mehrwertigen Alkohols aus Beispiel 2 eingesetzt.

Das erhaltene Produkt war bei 22 °C wachsartig.

Beispiel 5: Herstellung des alkoxy-silangruppenterminierten
Polyurethans V

40 g des mehrwertigen Alkohols aus Beispiel 2 und 0,03 g Benzoylchlorid wurden in einem Dreihalskolben in einer Stickstoffatmosphäre gemischt. Nach Zugabe von 21 g Trimethylhexamethyldiisocya-

- 13 -

nat wurde auf 60 °C erwärmt. Nach einer Stunde wurde der theoretische NCO-Gehalt von 3,44 Gew.-% erreicht und 11,1 g Aminopropyltriethoxysilan innerhalb einer Stunde zugegeben. Danach war ein NCO-Gehalt von 0 Gew.-% erreicht. Nach Abkühlen auf eine Temperatur von 22 °C wurde ein wachsartiges Produkt erhalten.

Anwendungsbeispiele

A. Steinschutzmittel in Form wäßriger Dispersionen

125 g Polyurethan I wurden bei 85 °C geschmolzen. Anschließend wurden in die Schmelze 875 g 0,25 gew.-%ige Kalilauge mit einer Temperatur von 50 °C innerhalb von 10 Minuten bei 600 Umdrehungen pro Minute eingerührt. Es wurde eine homogene, wäßrige Dispersion erhalten.

Unter analogen Bedingungen wurde eine homogene, wäßrige Dispersion von Polyurethan II hergestellt.

Ein Prüfkörper aus Schilfsandstein (50 x 50 x 100 mm) wurde mit der Stirnseite in eine wäßrige Dispersion, die ein alkoxysilangruppenteterminiertes Polyurethan enthielt, eingetaucht. Nach vier Stunden Saugzeit wurden die Gewichtszunahme und die Eindringtiefe bestimmt. Nach einer Trockenzeit von 24 Stunden bei 20 °C wurde der Stein in reines Wasser eingetaucht und die Wasseraufnahme (Gewichtszunahme) nach 4 Stunden Saugzeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

eingesetztes Polyurethan	vor der Trocknung aufgenommene Menge an Dispersion in g	Eindringtiefe der Dispersion in cm	Wasseraufnahme in g
-	-		14,4
I	2,5	nicht bestimmbar	1,15
I	Pinselauftrag		1,06
II	1,2	nicht bestimmbar	2,60

B. Steinschutzmittel in Form ethanolischer Lösungen

Geschmolzene, alkoxysilangruppentermionierte Polyurethan wurden in Ethanol mit einer Temperatur von 20 °C eingerührt. Analog dem Anwendungsbeispiel A wurde ein Prüfkörper aus Schilfsandstein mit unterschiedlich konzentrierten ethanolischen Lösungen behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

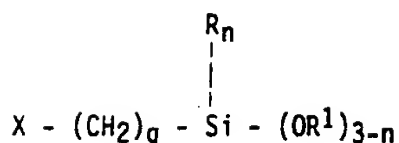
einge- setztes Po- lyurethan	Polyurethangehalt in der ethanoli- schen Lösung in Gew.-%	Aufnahme der Lösung vor der Trock- nung in g	Eindringtiefe der ethanoli- schen Lösung in cm	Wasser- auf- nahme in g
-	-			14,4
I	12,5	3,66	1,5	6,29
I	25	2,67	0,8	2,89
I	50	0,69	0,2	1,41
III	12,5	4,97	2,3	2,94
III	25	3,75	1,2	1,58
III	50	1,01	0,3	1,11
IV	50	0,84	0,3	0,46
V	50	0,68	0,2	0
zum Ver- gleich: Silan ¹	50	6,51	2,8	2,88

¹ Cyclohexenylethyl-triethoxysilan

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Steinschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß diese alkoxy-
silangruppenterminierte Polyurethane, hergestellt in mehreren
Stufen
 - A. durch Umsetzung von aliphatischen und/oder aromatischen Di-
und/oder Triisocyanaten entweder
 - A 1. mit Polyethylenglycolen mit Zahlenmitteln der Molekular-
gewichte zwischen 500 und 6 000, wobei das OH/NCO-Äqui-
valentverhältnis zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2 liegt, und
hydrophoben Di- und/oder Polyolen, wobei das Äquivalent-
verhältnis der OH-Gruppen der Di- und/oder Polyole zu den
noch vorhandenen NCO-Gruppen zwischen 1 : 1,1 und 1 : 10
liegt
 - oder
 - A 2. mit hydrophoben Di- und/oder Polyolen, wobei das
OH/NCO-Äquivalentverhältnis zwischen 1 : 1,1 und 1 : 2
liegt
 - und
 - B. durch anschließende Umsetzung der erhaltenen Reaktionspro-
dukte mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel I

- 17 -

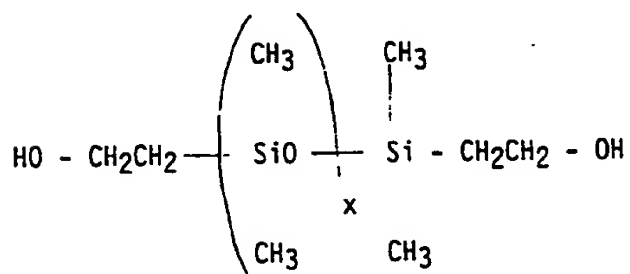


in der R und R¹ gleich oder verschieden sind und einen C₁₋₄-Alkylrest und X eine Amino- oder Mercaptogruppe bedeuten, n 0 oder 1 ist und q eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 bedeutet, bis zu einem NCO-Gehalt von 0 Gew.-%, enthalten.

2. Steinschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das OH/NCO-Äquivalentverhältnis der Stufe A 1 zwischen 1 : 1,8 und 1 : 2 liegt.
3. Steinschutzmittel nach einem oder beiden der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der hydrophoben Di- und/oder Polyole zu den noch vorhandenen NCO-Gruppen der Stufe A 1 zwischen 1 : 1,3 und 1 : 5 liegt.
4. Steinschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das OH/NCO-Äquivalentverhältnis der Stufe A 2 zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2 liegt.
5. Steinschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese Polyurethane, hergestellt durch Umsetzung von aliphatischen Diisocyanaten, enthalten.
6. Steinschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane als hydrophobe Di- und/oder Polyol-Komponenten Polytetrahydrofurane mit Zah-

- 18 -

lenmitteln der Molekulargewichte zwischen 400 und 2 000, mehrwertige Alkohole, hergestellt durch Hydrierung von di- und/oder oligomeren Fettsäuren und/oder deren Estern, Ricinusöl, mit C₁₋₄-Alkylalkoholen ringgeöffnete epoxidierte Fette und/oder Öle, C₁₂₋₁₈-Fettsäurediethanolamide, Monoglyceride von C₈₋₂₂-Fettsäuren, Polypropylenglycole und/oder Polysiloxane der allgemeinen Formel II



in der der Index x eine Zahl zwischen 5 und 15 bedeutet, enthalten.

7. Steinschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane als hydrophobe Di- und/oder Polyol-Komponenten Polytetrahydrofurane mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 400 und 2 000 und/oder mehrwertige Alkohole, hergestellt durch Hydrierung von di- und/oder oligomeren Fettsäuren und/oder deren Estern, enthalten.
8. Steinschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethane mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel I, in der die Reste R und R¹ gleich oder verschieden sind und Methyl oder Ethyl und X eine Aminogruppe bedeuten und n 0 oder 1 und q 2 oder 3 ist, terminiert sind.

- 19 -

9. Verwendung von alkoxysilangruppenterminierten Polyurethanen hergestellt in mehreren Stufen

A. durch Umsetzung von aliphatischen und/oder aromatischen Di- und/oder Triisocyanaten entweder

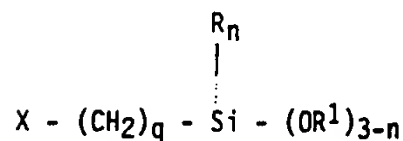
A 1. mit Polyethylenglykolen mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 500 und 6 000, wobei das OH/NCO-Äquivalentverhältnis zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2 liegt und hydrophoben Di- und/oder Polyolen, wobei das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Di- und/oder Polyole zu den noch vorhandenen NCO-Gruppen zwischen 1 : 1,1 und 1 : 10 liegt

oder

A 2. mit hydrophoben Di- und/oder Polyolen, wobei das OH/NCO-Äquivalentverhältnis zwischen 1 : 1,1 und 1 : 2 liegt

und

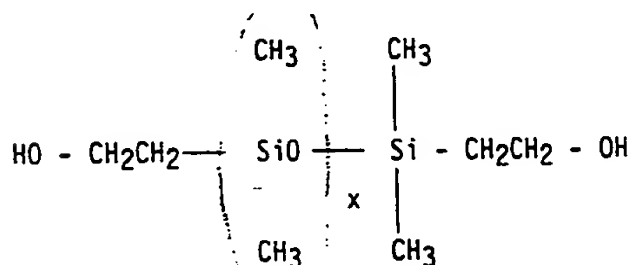
B. durch anschließende Umsetzung der erhaltenen Reaktionsprodukte mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel I



in der die Reste R und R¹ gleich oder verschieden sind und eine C₁₋₄-Alkylgruppe und X eine Amino- oder Mercaptogruppe bedeuten, n 0 oder 1 ist und q eine ganze Zahl zwischen 2 und 4 bedeutet, bis zu einem NCO-Gehalt von 0 Gew.-% als Hydrophobiermittel im Steinschutzmitteln.

- 20 -

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das OH/NCO-Äquivalentverhältnis der Stufe A 1 zwischen 1 : 1,8 und 1 : 2 und das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der hydrophoben Di-und/oder Polyole zu den noch vorhandenen NCO-Gruppen zwischen 1 : 1,3 und 1 : 5 liegt.
11. Verwendung nach einem oder beiden der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das OH/NCO-Äquivalentverhältnis der Stufe A 2 zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2 liegt.
12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethane, hergestellt durch Umsetzung von aliphatischen Diisocyanaten, verwendet werden.
13. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethane verwendet werden, die als hydrophobe Di- und/oder Polyol-Komponenten Polytetrahydrofurane mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 400 und 2 000, mehrwertige Alkohole, hergestellt durch Hydrierung von di- und/oder oligomeren Fettsäuren und/oder deren Estern, Ricinusöl, mit C₁₋₄-Alkylalkoholen ringgeöffnete epoxidierte Fette und/oder Öle, C₁₂₋₁₈-Fettsäurediethanolamide, Monoglyceride von C₈₋₂₂-Fettsäuren, Polypropylenglycole und/oder Polysiloxane der allgemeinen Formel II



- 21 -

in der der Index x eine Zahl zwischen 5 und 15 bedeutet, vorzugsweise Polytetrahydrofurane mit Zahlenmitteln der Molekulargewichte zwischen 400 und 2 000 und/oder mehrwertige Alkohole, hergestellt durch Hydrierung von di- und/oder oligomeren Fettsäuren und/oder deren Estern, enthalten.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Polyurethane verwendet werden, die mit Alkoxysilanen der allgemeinen Formel I, in der die Reste R und R¹ gleich oder verschieden sind und Methyl oder Ethyl und X eine Aminogruppe bedeuten und n 0 oder 1 und q 2 oder 3 ist, terminiert sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01990

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 G 18/10, C 08 G 18/12, C 08 G 18/28, C 04 B 41/48		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 08 G, C 04 B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0315006 (BAYER) 10 May 1989, see claims 1,2,4; page 4, line 43 - page 5, line 11; page 6, lines 23-50; page 7, lines 34-54; page 8, lines 3-5 ---	1-14
X	US, A, 3632557 (G.L. BRODE et al.) 4 January 1972, see claims 1-12; column 2, line 57 - column 3, line 65; column 6, line 67 - column 7, line 43 ---	1-14
X	EP, A, 0210444 (U.C.C.) 4 February 1987, see claims 1,5-10; page 13, line 28 - page 14, line 25 -----	1-14
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
11 February 1991 (11.02.91)		12 March 1991 (12.03.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9001990

SA 41962

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/02/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0315006	10-05-89	DE-A- 3737245	18-05-89
		JP-A- 1141911	02-06-89
US-A- 3632557	04-01-72	DE-A, B 1745526	30-03-72
		GB-A- 1207594	07-10-70
EP-A- 0210444	04-02-87	US-A- 4645816	24-02-87
		CA-A- 1244588	08-11-88
		JP-A- 62013430	22-01-87

EPO FORM P001N

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01990

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 08 G 18/10, C 08 G 18/12, C 08 G 18/28, C 04 B 41/48														
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; font-size: small;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none;">Klassifikationssystem</td> <td style="border: none;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Int.Cl.⁵</td> <td style="border: none;">C 08 G, C 04 B</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: x-small;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Cl. ⁵	C 08 G, C 04 B								
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole													
Int.Cl. ⁵	C 08 G, C 04 B													
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: none;">Art*</th> <th style="width: 70%; border: none;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; border: none;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center;">X</td> <td style="border: none;"> EP, A, 0315006 (BAYER) 10. Mai 1989 siehe Ansprüche 1,2,4; Seite 4, Zeile 43 - Seite 5, Zeile 11; Seite 6, Zeilen 23-50; Seite 7, Zeilen 34-54; Seite 8, Zeilen 3-5 -- </td> <td style="border: none; text-align: center;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center;">X</td> <td style="border: none;"> US, A, 3632557 (G.L. BRODE et al.) 4. Januar 1972 siehe Ansprüche 1-12; Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 65; Spalte 6, Zeile 67 - Spalte 7, Zeile 43 -- </td> <td style="border: none; text-align: center;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center;">X</td> <td style="border: none;"> EP, A, 0210444 (U.C.C.) 4. Februar 1987 siehe Ansprüche 1,5-10; Seite 13, Zeile 28 - Seite 14, Zeile 25 ----- </td> <td style="border: none; text-align: center;">1-14</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	X	EP, A, 0315006 (BAYER) 10. Mai 1989 siehe Ansprüche 1,2,4; Seite 4, Zeile 43 - Seite 5, Zeile 11; Seite 6, Zeilen 23-50; Seite 7, Zeilen 34-54; Seite 8, Zeilen 3-5 --	1-14	X	US, A, 3632557 (G.L. BRODE et al.) 4. Januar 1972 siehe Ansprüche 1-12; Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 65; Spalte 6, Zeile 67 - Spalte 7, Zeile 43 --	1-14	X	EP, A, 0210444 (U.C.C.) 4. Februar 1987 siehe Ansprüche 1,5-10; Seite 13, Zeile 28 - Seite 14, Zeile 25 -----	1-14
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³												
X	EP, A, 0315006 (BAYER) 10. Mai 1989 siehe Ansprüche 1,2,4; Seite 4, Zeile 43 - Seite 5, Zeile 11; Seite 6, Zeilen 23-50; Seite 7, Zeilen 34-54; Seite 8, Zeilen 3-5 --	1-14												
X	US, A, 3632557 (G.L. BRODE et al.) 4. Januar 1972 siehe Ansprüche 1-12; Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 65; Spalte 6, Zeile 67 - Spalte 7, Zeile 43 --	1-14												
X	EP, A, 0210444 (U.C.C.) 4. Februar 1987 siehe Ansprüche 1,5-10; Seite 13, Zeile 28 - Seite 14, Zeile 25 -----	1-14												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen maldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>														
IV. BESCHEINIGUNG <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Februar 1991 </td> <td style="width: 50%; border: none;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12. 03. 91 </td> </tr> <tr> <td style="border: none;"> Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt </td> <td style="border: none;"> Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten Natalie Weinberg </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Februar 1991	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12. 03. 91	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten Natalie Weinberg								
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Februar 1991	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12. 03. 91													
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten Natalie Weinberg													

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001990
SA 41962

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 26/02/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchebericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0315006	10-05-89	DE-A- 3737245	18-05-89
		JP-A- 1141911	02-06-89
US-A- 3632557	04-01-72	DE-A,B 1745526	30-03-72
		GB-A- 1207594	07-10-70
EP-A- 0210444	04-02-87	US-A- 4645816	24-02-87
		CA-A- 1244588	08-11-88
		JP-A- 62013430	22-01-87

EPO FORM P0673

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

